

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-059657

(43)Date of publication of application : 28.02.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/10
G02F 1/13357
G09F 9/00
G09F 9/30
H05B 33/14
H05B 33/26

(21)Application number : 2001-243894

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 10.08.2001

(72)Inventor : UEDA MASAHIITO

(54) MANUFACTURING METHOD OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of an organic EL element of which the negative electrode comprises a layer having an alkaline metal or an alkaline earth metal in which it is possible to obtain the EL element having a lower driving voltage.

SOLUTION: This is a manufacturing method of an organic EL element which comprises a luminous layer containing at least one layer of organic luminous body between the electrodes made of a pair of a positive electrode and a negative electrode of which at least one is transparent or semi-transparent and in which the negative electrode contains a layer having an alkaline metal or an alkaline earth metal. In the process, or after the process, of forming the layer having the alkaline metal or the alkaline earth metal, the EL element is heat-treated in the temperature range of 50° C-120° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-59657
(P2003-59657A)

(43) 公開日 平成15年2月28日 (2003.2.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	2 H 0 9 1
G 0 2 F 1/13357		G 0 2 F 1/13357	3 K 0 0 7
G 0 9 F 9/00	3 3 6	G 0 9 F 9/00	3 3 6 H 5 C 0 9 4
	3 3 8		3 3 8 5 G 4 3 5
9/30	3 6 5	9/30	3 6 5 Z
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-243894(P2001-243894)

(22) 出願日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 上田 将人

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 陰極がアルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を含む有機EL素子であって駆動電圧の低いものを得ることが可能な有機EL素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも1層の有機発光体を含む発光層を有し、かつ該陰極がアルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を含む有機EL素子の製造方法であって、該アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を形成する工程中または該工程の後に、該素子を50°C~120°Cの温度範囲で熱処理する有機EL素子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも1層の有機発光体を含む発光層を有し、かつ該陰極がアルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、該アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を形成する工程中または該工程の後に、該素子を50°C～120°Cの温度範囲で熱処理することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項2】アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を形成する工程中に、50°C～120°Cの温度範囲に保持する熱処理を行うことを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項3】アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を形成する工程後に、50°C～120°Cの温度範囲に保持する熱処理を行うことを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項4】熱処理を2分～20時間の時間範囲でおこなうことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項5】有機発光体が高分子蛍光体であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の方法により製造された有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたことを特徴とする面状光源。

【請求項8】請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項9】請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたことを特徴とするドットマトリクス表示装置。

【請求項10】請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子とすることがある。）に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、無機エレクトロルミネッセンス素子に比べて、低電圧駆動、高輝度に加えて多数の色の発光が容易に得られるという特徴があり、その素子構造やそれに用いる有機発光体、有機電荷輸送化合物等の材料について多くの試みが開示されている〔ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.）第27巻、L

269頁（1988年）、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（J. Appl. Phys.）第65巻、3610頁（1989年）、WO9013148号公開明細書、特開平3-244630号公報、アプライド・フィジックス・レターズ（Appl. Phys. Lett.）第58巻、1982頁（1991年）など〕。

【0003】有機EL素子の駆動電圧を低くすることを目的として、陰極材料や素子の構造についての改良が種々検討されている。例えば、電子の注入を容易にするため、仕事関数の低いアルカリ金属またはアルカリ土類金属を用いることが有効であることが知られている。しかしながら、上記公知の素子よりもさらに低駆動電圧の有機EL素子を得ることが可能な有機EL素子の製造方法が求められていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、陰極がアルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を含む有機EL素子であって駆動電圧の低いものを得ることが可能な有機EL素子の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも1層の有機発光体を含む発光層を有し、かつ該陰極がアルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を含む有機EL素子の製造方法であって、該アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を形成する工程中または該工程の後に、該素子を50°C～120°Cの温度範囲で熱処理することにより低駆動電圧の有機EL素子を得ることができること、この製造方法で得られた有機EL素子が面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリクス表示装置、または液晶表示装置のバックライトとして用いることができることを見出し、本発明に至った。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機EL素子の製造方法について詳細に説明する。

【0007】有機EL素子の製造工程は、例えば支持基板上への陽極の形成工程、陽極の洗浄工程、陽極の表面処理工程、1種類以上の有機層の形成工程、陰極の形成工程、素子の封止工程など多くの工程からなる。本発明の有機EL素子の製造方法は、陰極を形成する工程に関わるものである。

【0008】本発明の有機EL素子の製造方法は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも1層の有機発光体を含む発光層を有し、かつ該陰極がアルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を含む有機EL素子の製造方

法であって、該アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を形成する工程中または該工程の後に、該素子を $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熱処理することを特徴とする。

【0009】本発明において、該素子を $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熱処理をするとは、該素子を含む系を、 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲におくことをいう。ここに、熱処理の温度は、通常支持基板を保持するのに用いられる基板ホルダーの熱処理時の温度をいう。基板ホルダーに該当するものが無い場合には、該基板ホルダーに準ずる箇所の熱処理時の温度をいう。熱処理の温度は、 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲であり好ましくは $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲であり、より好ましくは $50^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ の温度範囲である。熱処理温度が低過ぎる場合は、熱処理の効果が十分得られず、高過ぎる場合は有機発光体などの有機層が劣化するおそれがある。

【0010】熱処理の時間は、上記の温度範囲にある時間の合計であり、2分～20時間の時間範囲が好ましく、さらに好ましくは、10分～3時間の時間範囲である。熱処理時間が短すぎると、熱処理の効果が少なくなる傾向にあり、また、長過ぎると熱処理の効果は飽和する傾向にあり、製造コストが増加する。

【0011】熱処理の回数は、1回でも2回以上でもよいが、1回が製造コストの観点から好ましい。熱処理は該アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を形成する工程中または該工程の後に行う。熱処理は工程中及び工程後の両方におこなってもよい。中でも、該層を形成する工程に行うことが処理の効果が高いので好ましい。また、熱処理を該層を形成する工程に行う場合には、熱処理は、温度を、 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に保持して行うことが好ましく、実質的に一定温度で行うことがより好ましい。また、熱処理を該層を形成した後に行う場合には、熱処理は、陰極の形成が終了した後、陰極を形成する為に用いた装置から取り出す前に熱処理することが好ましい。またこの場合も、熱処理は、温度を、 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に保持して行うことが好ましく、実質的に一定温度で行うことがより好ましい。

【0012】熱処理の際の雰囲気は、通常、真空下または窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下であればよいが、真空下が好ましく、 $2\times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下の真空度がより好ましく、さらに好ましくは、 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下の真空度であり、特に好ましくは $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下の真空度である。真空度が $2\times 10^{-3}\text{Pa}$ 未満の場合は、残留酸素、水分などにより素子の特性が劣化しやすくなる傾向にある。

【0013】本発明において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を形成する方法は特に限定されないが、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を蒸着する方法、アルカリ金属またはアルカリ土類金属

と他金属との合金を蒸着する方法、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と他金属または化合物とを共蒸着する方法、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のクロム酸塩を用いて蒸着する方法、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のクロム酸塩を用いて他金属または化合物とを共蒸着する方法、またはスパッター法による方法等があげられる。取扱が容易という点からアルカリ金属またはアルカリ土類金属を蒸着または共蒸着する方法、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のクロム酸塩を用いて蒸着または共蒸着する方法が好ましい。

【0014】陰極としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層が含まれていれば特に制限されず、他の金属からなる層がさらに積層されていてもよい。陰極が複数の層からなる場合は、駆動電圧低下の観点から、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を、最も陽極に近い位置に設けることが好ましい。他の金属から成る層の材料としては、アルミニウム、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タンゲステン、錫およびそれらのうち1つ以上との合金などがあげられる。

【0015】アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層としては、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属からなる層、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と他の金属との合金からなる層、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と有機化合物とからなる層があげられ、素子の低駆動電圧化の観点からアルカリ金属またはアルカリ土類金属からなる層が好ましい。

【0016】ここにアルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムがあげられ、アルカリ土類金属としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムがあげられる。これらの中で、融点が低いという点でアルカリ金属が好ましく、より好ましくは、仕事関数が低いという点でカリウム、ルビジウム、セシウムである。

【0017】アルカリ金属またはアルカリ土類金属と他の金属との合金からなる層としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属とそれ以外の金属、例えば長周期型周期表における3A～7A族、8族または1B～4B族元素から選ばれる1種類以上の金属との合金が例示される。3A族元素としてはスカンジウム、イットリウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム、4A族元素としてはチタン、ジルコニウム、5A族元素としてはバナジウム、ニオブ、6A族元素としてはクロム、7A族元素としてはマンガン、8族元素としては鉄、コバルト、ニッケル、白金、1B族元素としては銅、銀、金、2B族元素としては亜鉛、3B族元素としてはアルミニウム、ガリウム、インジウム、4B族元素としてはケイ素、ゲルマニウムなどがあげられる。中でも1B族および3B族の元素が好ましく、さらに好ましくは銀、アルミニウム、インジウムである。

合金としては、金属の安定性の観点から、ルビジウムまたはセシウムとアルミニウムまたは銀との組み合わせが好ましい。

【0018】アルカリ金属またはアルカリ土類金属と有機化合物とからなる層としては、通常アルカリ金属またはアルカリ土類金属と有機化合物との混合物からなる層であり、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と、金属酸化物、金属フッ化物、フラーレン類、金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、金属キノリン類、バソクプロインなどの芳香族複素環化合物類、トリフェニルアミンなどの芳香族アミン化合物類などの化合物とを共蒸着することにより得られる両者の混合層があげられ、フラーレン類、金属フタロシアニン類、金属キノリン類、バソクプロインなどの芳香族複素環化合物類が好ましい。

【0019】アルカリ金属またはアルカリ土類金属と他の金属との合金の組成またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属と有機化合物との混合層の組成としては、他の金属または有機化合物100体積部に対して、アルカリ金属またはアルカリ土類金属が1体積部以上含まれていることが好ましい。アルカリ金属またはアルカリ土類金属の量が過少であると、駆動電圧が高くなるなど有機EL素子の特性が低下する傾向にある。

【0020】アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層の膜厚は、通常0.1nm~1000nm程度であり、好ましくは0.5nm~100nmであり、より好ましくは0.5nm~50nmであるアルカリ金属およびアルカリ土類金属は酸化されやすいので、上記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層の陽極と反対側に酸化されにくい金属層、例えばアルミニウム、銀などを10nm~5000nmの厚みで形成することが好ましい。

【0021】また、陰極と、有機発光体を含む発光層などの有機物層との間に、導電性高分子からなる層；アルカリ金属、アルカリ土類金属、金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2nm以下の層を設けてもよく、陰極作製後、該有機EL素子を保護する保護層を装着していてもよい。該有機EL素子を長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および／または保護カバーを装着することが好ましい。

【0022】該保護層の材質としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水性処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防

止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0023】本発明の有機EL素子は、上述の有機発光体を含む発光層、陽極、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を含む陰極等の他に、さらに、正孔輸送層、正孔注入層、電子注入層、電子輸送層などの層を有していてもよい。

【0024】また、本発明においては、有機発光体を含む発光層、正孔輸送層、電子輸送層のいずれかの層を2層以上用いてもよい。素子中、上記各層は、陰極から陽極に向かって、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に用いられるのが一般的である。また、それぞれの層を2層以上用いる場合は、第2の層を用いる位置に特に制限はなく、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0025】本発明における有機EL素子の有機発光体を含む発光層に使用する有機発光体には特に制限はなく、通常有機EL素子で使用される有機蛍光分子や高分子蛍光体を使用できる。

【0026】有機蛍光分子としては、例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体、IrやPt錯体に代表される各種金属錯体が例示される。より具体的には特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に開示されているものが好適に使用される。

【0027】また、高分子蛍光体としては、ポリアリーレンやポリアリーレンビニレン等の π 電子系が分子鎖に沿って非極化している分子構造を有しており、固体状態で蛍光を示し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ である高分子蛍光体が好ましく用いられる。具体的には特開平3-244630、特開平5-202355号、特開平6-73374公報、特開平7-278276号公報、特開平9-45478号、WO99/20675号公報、WO99/48160号公報、WO99/13692号公報、WO00/5592

7号公報、WO97/05184号公報、WO98/06773号公報、WO99/54385号公報、WO99/54943号公報、WO00/0665号公報、WO00/46321号公報、WO98/27136号公報、WO99/24526号公報、WO00/22026号公報、WO00/22027号公報、WO00/35987号公報、WO01/34722号公報、GB2340304A号公報、特開平10-324870号公報、特開平11-176576号公報、特開2000-34476号公報、特開2000-136379号公報、特開2000-104057号公報、特開2000-154334号公報、特開2000-169839号公報等に記載の材料が例示される。

【0028】有機発光体を含む発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1nm~1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0029】本発明の有機EL素子が正孔輸送層を有する場合、該正孔輸送層に用いる正孔輸送材料としては、N,N-ジフェニル-N,N-ビス(3-メチルフェニル)-1,1-ビスフェニル-4,4-ジアミン(TPD)等の芳香族アミン系化合物、ヒドラゾン化合物、金属フタロシアニン類、ポルフィリン類、スチリルアミン化合物、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン(Appl. Phys. Lett. 59, 2760(1991))等が好ましく用いられる。具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同2-311591号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報、同11-35687号公報、同11-217392号公報、特開2000-80167号公報に記載されているもの等が例示される。

【0030】本発明の有機EL素子が電子輸送層を有する場合、該電子輸送層に用いる電子輸送材料としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、または、ポリフルオレンもしくはその誘導体等

が例示される。具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0031】次に本発明の有機EL素子において、陰極以外の製造方法について説明する。本発明に用いる有機発光体を含む発光層の成膜の方法としては、有機発光体が発光分子のときには例えば真空蒸着法、高分子蛍光体のときには溶液からの塗布が例示される。溶液からの塗布では、発光体の溶液を用いてもよいが、高分子バインダーとの混合溶液を用いてもよい。

【0032】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、発光体を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0033】溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0034】混合する高分子バインダーとしては、発光性を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。さらに、高分子バインダーとして、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料を用いてもよい。発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該発光層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0035】本発明の有機EL素子が正孔輸送層を有す

る場合について該層の形成方法について説明する。低分子の正孔輸送材料を用いる場合には、真空蒸着や溶液から塗布による成膜等が挙げられる。溶液からの塗布では、正孔輸送材料の溶液を用いてもよいが、高分子バインダーとの混合溶液を用いてもよい。

【0036】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0037】溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキシ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0038】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。さらに、高分子バインダーとして、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料を用いてもよい。

【0039】正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0040】本発明の有機EL素子が電子輸送層を有する場合に、電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0041】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0042】溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキシ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0043】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0044】電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0045】電子注入層は、接している電極から電荷を受け取り、電極とは反対側に面に接している層に電荷を渡す機能を有する。電極から電荷を受け取りやすく、接している層に電荷を渡しやすい層を使うことが好ましい。

【0046】本発明の有機EL素子を形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0047】本発明において、陽極が透明または半透明であることが好ましい。該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およ

びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキシド (ITO)、インジウム・亜鉛・オキシド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜 (NESAなど) や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキシド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等があげられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0048】陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nm~10μmであり、好ましくは20nm~1μmであり、さらに好ましくは50nm~500nmである。

【0049】本発明の有機EL素子を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にON/OFFできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフィルタまたは蛍光変換フィルタを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせでアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

【0050】さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【0051】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0052】参考合成例1

<高分子蛍光体1の合成> 1、4-ビス(クロロメチル)-2-〔4'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニル〕ベンゼン0.41g(1.0ミリモル)と1,4-ビス(ブロムメチル)-2-(ジメチルオク

チルシリル)ベンゼン0.184(0.43ミリモル)gと2-メチル-5-(3,7-ジメチルオクチル)-p-キシリレンジプロミド0.18(0.43ミリモル)gと2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-キシリレンジクロライド0.0533g(0.16ミリモル)とを、1,4-ジオキサン(脱水)200gに溶解した。このとき全モノマーに対する各モノマーの割合はそれぞれ、50モル%、21モル%、21モル%、8モル%であった。この溶液を、20分間窒素バブリングすることで系内を窒素置換した後、窒素雰囲気中、95℃まで昇温した。次にこの溶液に、あらかじめ、カリウム-*t*-ブトキシド 1.1gを1,4-ジオキサン(脱水)30mlに溶解し、窒素ガスでバブリングすることで、窒素ガス置換した溶液を、約10分間で滴下した。滴下後、引き続き95℃で2時間反応した。なお、反応は窒素ガス雰囲気中で行った。次に、この溶液を冷却した後、酢酸を加え中和した。この溶液に、メタノールを加え、生成した沈殿を回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体0.40gを得た。次に、この沈殿をTHF約120gに溶解した後、この溶液に、メタノールを加える方法で、再沈精製した。得られた沈殿を、エタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体0.36gを得た。得られた重合体を高分子蛍光体1と呼ぶ。該高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数平均分子量は、 1.2×10^5 であった。

【0053】実施例1

上記高分子蛍光体1用い、0.75重量%トルエン溶液を調整した。スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(Bayer製、Bytron PTPAI 4083)の懸濁液を、スピンコートにより50nmの厚みで成膜し、ホットプレート上で120℃、10分間乾燥した。その上に、上記塗布液を用いてスピンコートにより80nmの厚みで発光層を成膜した。さらに、これを減圧下80℃で1時間乾燥した後、基板温度を80℃に保持したまま、陰極として、金属ルビジウムを用いて0.5nmの膜厚にルビジウムを蒸着した。このときの熱処理時間は約3分であった。ついで、基板温度を23℃に冷却し、アルミニウムからなる金属層を70nm蒸着して、有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて 8×10^{-6} Torr以下であった。得られた素子に電圧を印加したところ、 1 cd/cm^2 となる発光開始電圧は2.2Vであった。また2.8Vで 100 cd/m^2 の輝度が得られた。

【0054】比較例2

ルビジウムを蒸着する前に基板温度を23℃に冷却して保持したまま、陰極としてルビジウムを0.5nmの膜厚に蒸着した以外は実施例1と同様にして、有機EL素

子を作製した。得られた素子に電圧を印加したところ、 $1\text{cd}/\text{cm}^2$ となる発光開始電圧は2.4Vであった。また3.3Vで $100\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度が得られた。

【0055】実施例2

基板温度を85°Cに保持したまま、陰極として金属ルビジウムの代わりにセシウムのクロム酸塩（サエス・ゲッターズ製、アルカリ金属ディスペンサーCS/NF/3.2Wire）を用い1nmの膜厚にセシウムを蒸着した以外は実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。このときの熱処理時間は約5分であった。得られた素子に電圧を印加したところ、 $1\text{cd}/\text{cm}^2$ となる発光開始電圧は2.3Vであった。また3.8Vで $100\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度が得られた。

【0056】比較例2

セシウムを蒸着する前に基板温度を23°Cに冷却し保持したまま、陰極としてセシウムを1nmの膜厚に蒸着した以外は実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。得られた素子に電圧を印加したところ、 $1\text{cd}/\text{cm}^2$ となる発光開始電圧は2.6Vであった。また4.1Vで $100\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度が得られた。

【0057】参考合成例2

<高分子蛍光体2の合成> 9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレン3.3gと9,9-ジイソアミル-2,7-ジプロモフルオレン0.7gと2,2'-ビピリジル2.75gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水溶媒）200mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を5.0gを加え、室温で10分間攪拌した後、60°Cで5時間反応した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水25ml/メタノール150ml/イオン交換水150ml混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、トルエンに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液を1N HCl水で洗浄した後、2%NH₃水で洗浄した。これをさらにイオン交換水で洗浄した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体1.6gを得た（高分子蛍光体2）。この重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 2.6×10^5 であり、数平均分子量は、 1.0×10^5 であった。

【0058】参考合成例3

<高分子蛍光体3の合成> 1,4-ジプロモ-2,5-ビス（3,7-ジメチルオクチルオキシ）ベンゼン0.57gとN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（3-メチル-4-ブロムフェニル）ベンジジン0.30gと

2,2'-ビピリジル0.55gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水）40mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を0.96g加え、室温で10分間攪拌した後、60°Cで8時間反応した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10ml/メタノール100ml/イオン交換水150ml混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.2gを得た（高分子蛍光体3）。この重合体のポリスチレン換算数平均分子量は、 1.4×10^4 であった。

【0059】参考合成例4

<高分子蛍光体4の合成> 9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレン1.10gと3,3'-ジ（3,7-ジメチルオクチルオキシ）-4,4'-ジプロモスチルベン1.3gと2,2'-ビピリジル2.75gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水）200mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を5.0g加え、室温で10分間攪拌した後、60°Cで8時間反応した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水50ml/メタノール500ml/イオン交換水200ml混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿をアセトンで洗浄した後これを減圧乾燥して、重合体1.2gを得た（高分子蛍光体4）。この重合体のポリスチレン換算数平均分子量は、 3.5×10^4 であった。

【0060】実施例3

上記高分子蛍光体2から4を用い、それぞれの1.5重量%トルエン溶液を調整した。それぞれのトルエン溶液を用い、高分子蛍光体2：高分子蛍光体3：高分子蛍光体4=65：28：7になるよう混合し塗布液を調整した。上記混合塗布液を用いた以外は、実施例1と同様にして、ITO膜を付けたガラス基板に、スピンコートにより80nmの厚みで発光層を成膜した。さらに、これを減圧下80°Cで1時間乾燥した後、基板温度を80°Cに保持したまま、陰極として、セシウムのクロム酸塩を用いてセシウムを0.06nm/sの堆積速度、バソク

プロイン（同人化学製、Sublimated BCP）を0.03nm/sの堆積速度で2nmの膜厚に共蒸着した。このときの熱処理時間は約5分であった。ついで、基板温度を25°Cに冷却し、アルミニウムからなる金属層を70nm蒸着して、有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて 8×10^{-6} Torr以下であった。得られた素子に電圧を印加したところ、1cd/cm²となる発光開始電圧は3.4Vであった。また5.2Vで100cd/m²の輝度が得られた。

【0061】比較例3

セシウムとバクプロインを共蒸着する前に基板温度を24°Cに冷却して保持したまま、陰極としてセシウムと

バクプロインの混合層を2nmの膜厚に共蒸着した以外は実施例3と同様にして、有機EL素子を作製した。得られた素子に電圧を印加したところ、1cd/cm²となる発光開始電圧は4.0Vであった。また6.4Vで100cd/m²の輝度が得られた。

【0062】

【発明の効果】本発明の製造方法で作製した陰極がアルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する層を含む有機EL素子は低駆動電圧であり、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置として好ましく使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マコード (参考)

H05B 33/14
33/26

H05B 33/14
33/26

A
Z

Fターム(参考) 2H091 FA44Z FB02 FB06 FC01

LA30

3K007 AB06 AB18 CA01 CB01 DA01
DB03 EB00 FA01

5C094 AA24 AA43 BA27 CA14 CA19
DA13 EA05 EB02 FB01 FB02
FB12 FB20 GB10 JA20

5G435 AA16 AA17 BB05 BB12 BB15
CC05 CC09 EE26 GG25 HH12
HH20 KK05